

POLYMER FOR IRREGULAR REFLECTION MEMBRANE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2001192411
Publication date: 2001-07-17
Inventor: JUNG MIN-HO; HONG SUNG EUN; JUNG JAE-CHANG; LEE GEUN SU; BAIK KI HO
Applicant: HYUNDAI ELECTRONICS IND
Classification:
- international: C08F8/00; C08F8/00; (IPC1-7): C08F16/34; C08F2/14; C08F4/32; C08F8/02; C08F220/30; C08K5/00; C08L33/04; C09D5/00; C09D129/00; G03F7/11; H01L21/027
- european: C08F8/00
Application number: JP20000388093 20001221
Priority number(s): KR19990061343 19991223

Also published as:

 US6489432 (B2)
 US2001049429 (A1)
 GB2357509 (A)
 FR2802933 (A1)
 CN1216926C (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001192411

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer irregular reflection-inhibiting membrane that can be used for forming the super-ultra fine pattern formation of 64M, 256M, 1G and 4G DRAM, as the yield of these products is increased. **SOLUTION:** The compound itself to be used as an irregular reflection- inhibitory membrane is designed so that the compound may absorb the beams of wavelength of 193 nm and 248 nm and the polymer may include the chromophore of high absorbance. In addition, in order to impart the moldability, high air-tightness and dissolution resistance to the organic reflection inhibitory membrane, the mechanism that the resin is crosslinked by the ring-opening reaction of the epoxy structure in the resin, when the hard backing is carried out after coating.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

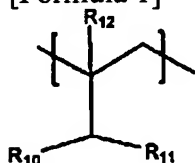
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The compound for scattered reflection prevention film which has the following structure.

[Formula 1]



Here, R10 and R11 show a side chain or the alkyl group of carbon numbers 1-10 by which the principal chain permutation was carried out, and R12 shows hydrogen or a methyl group, respectively.

[Claim 2] The manufacture approach of the compound according to claim 1 which is made to add and carry out the polymerization reaction of the polymerization initiator, and is characterized by making an object react with a side chain or the alcohol of carbon numbers 1-10 by which the principal chain permutation was carried out, and as a result manufacturing it after dissolving an acrolein or methacrolein in an organic solvent.

[Claim 3] Said organic solvent is an approach according to claim 2 characterized by mixing and using one sort chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran (THF), a cyclohexanone, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, dioxane, a methyl ethyl ketone, benzene, toluene, and a xylene, or more than it.

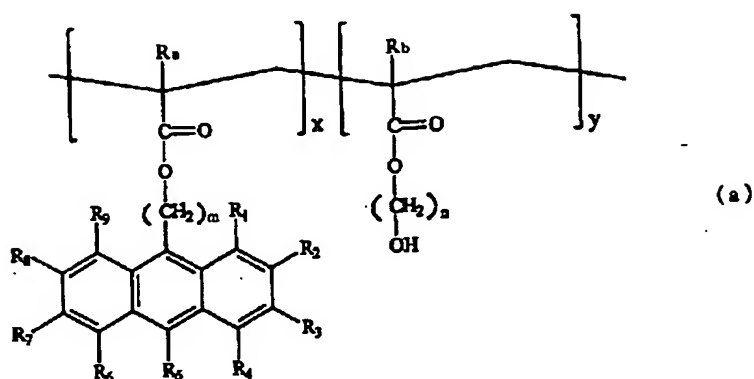
[Claim 4] It is the approach according to claim 2 characterized by using what chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru), benzoyl peroxide, acetyl peroxide, lauryl peroxide, t-butyl par acetate, t-butyl hydroperoxide, and di-t-butyl peroxide as said polymerization initiator.

[Claim 5] Said polymerization reaction is an approach according to claim 2 characterized by carrying out at the temperature of 60-70 degrees C for 4 to 6 hours.

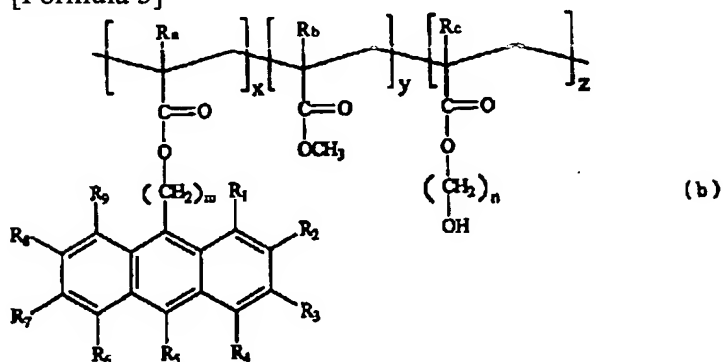
[Claim 6] The constituent for antireflection films characterized by coming to contain the polymer which has the structure of a compound according to claim 1.

[Claim 7] The antireflection film constituent which comes to carry out the polymerization reaction of the compound according to claim 1 to either of the compounds which have the structure of following (a) or (b) in an organic solvent.

[Formula 2]



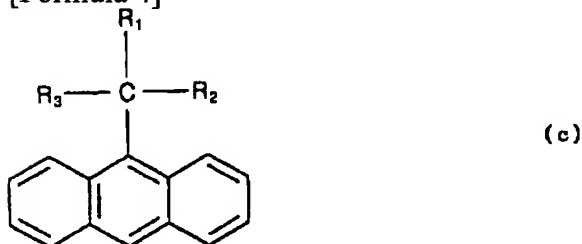
[Formula 3]



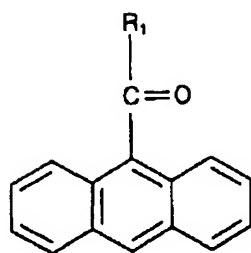
or [that, as for R_a , R_b , and R_c , hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted in hydrogen or a methyl group here, respectively, as for R_1 thru/or R_9] -- or it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted, or x , and y and z show the mole fraction of 0.01-0.99, and m and n show the integer of 1-5 for an alkoxyalkyl group, respectively.

[Claim 8] To said constituent for antireflection films, an anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1, 2, 10-anthracene triol, an anthra flavone acid, 9-ANTO aldehyde oxime, 9-anthra RUDEHIDO, 2-amino-7-methyl-oxo--5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] benzopyridine-3-carbonitrile, A 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-dihydroxyanthraquinone, An anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative that is the following chemical formula (c), The constituent for antireflection films according to claim 7 characterized by adding one or more sorts of additives chosen from the group who consists of a carboxyl anthracene derivative which is the following chemical formula (d), and a carboxyl anthracene derivative which is the following chemical formula (e), and being manufactured.

[Formula 4]

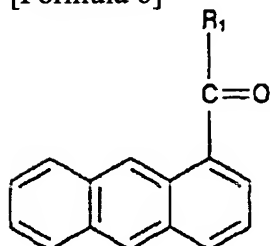


[Formula 5]



(d)

[Formula 6]



(e)

or [that, as for R1, R2, and R3, hydrogen a hydroxy group, or carbon numbers 1-5 are permuted here, respectively] -- or they are the straight chain which is not permuted or side-chain alkyl, an alkane, alkoxy alkyl, and an alkoxy alkane.

[Claim 9] It is the constituent for antireflection films according to claim 7 characterized by using ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, propylene glycol methyl ether acetate, etc. for said organic solvent, and using the amount as 200 - 5000% of the weight of the used polymer.

[Claim 10] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by performing postbake after applying to a wafer the constituent for antireflection film containing either of the compounds which have the structure of (a) or (b) according to claim 7, and a compound according to claim 1.

[Claim 11] Said postbake is an approach according to claim 10 characterized by carrying out for 10 - 1000 seconds at the temperature of 100-300 degrees C.

[Claim 12] The semiconductor device manufactured by the approach according to claim 10.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is a thing about the polymer which can be used as scattered reflection prevention film, and its manufacture approach in the production process of a semiconductor device. In more detail It overly sets at a detailed pattern formation process. the photoresist for lithography using 193nmArF and 248nmKrF laser is used among the production process of a semiconductor device -- It is a thing about the organic substance for acid resisting from which the echo of a lower membrane layer is prevented and the standing wave by thickness change of ArF, KrF light, and the photoresist itself can be removed. It is related with the organic scattered reflection prevention polymer which can overly be used at the time of formation of detailed Bataan and its manufacture approach of 1G and 4G DRAM. Moreover, this invention relates to the scattered reflection prevention constituent containing such an organic scattered reflection prevention polymer, the antireflection film using this, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Fluctuation of CD (Critical Dimension) by the diffracted light and the reflected light from the standing wave (standing wave) according overly in a detailed pattern formation process to fluctuation of the optical property of the lower membrane layer on a wafer and the thickness of a film, reflective notching (reflective notching), and the lower film in a semi-conductor production process takes place impossibly. Therefore, optical absorption introduces a good layer by the wavelength range of the light used as a source of exposure, there is a proposal that I will make it prevent the echo by the lower membrane layer, and this film is called the antireflection film.

[0003] Such an antireflection film is roughly classified into an inorganic system antireflection film and an organic system antireflection film according to the class of matter used. Moreover, it is divided into an absorbent-system antireflection film and an interference system antireflection film by the acid-resisting mechanism. At the detailed pattern formation process using I line (I-line) with a wavelength of 365nm, the inorganic system antireflection film is mainly used, as an absorbent-system antireflection film, TiN and amorphism form carbon (Amorphous C) are used, and SiON is mainly used as an interference system antireflection film.

[0004] Although SiON using KrF light which is mainly an inorganic system antireflection film has overly been used at the detailed pattern formation process, recently, an organic system compound has also come to be used for an antireflection film. For example, also in formation of a detailed pattern, it is overly recognized that the thing for which ArF light is used and for which an organic antireflection film is used is effective. However, the actual condition is that the antireflection film which uses ArF light and which may be satisfied is not overly developed in a detailed pattern formation process. In the case of the inorganic system antireflection film, the matter which can control a 193nm [which is the light source] interference phenomenon is not announced yet, but the efforts which are going to use an organic system antireflection film continue recently.

[0005] Considering the knowledge acquired by current, it is desirable to equip the organic antireflection

film with the following basic conditions.

[0006] (1) There must not be no phenomenon which a solvent dissolves and a photoresist can peel off at the time of application of a process. For that, it must be designed so that the shaping film can make the structure of cross linkage, and a chemical must not be generated as a by-product in this case.

(2) There must not be no in-and-out of chemicals, such as an acid from an antireflection film or an amine. It is because there is an inclination which induces a footing (footing) phenomenon while undercutting (undercutting) occurs in the lower part of a pattern and bases, such as an amine, shift temporarily when an acid shifts from an antireflection film (migration).

(3) Although the antireflection film must have a quick etch rate relatively compared with a upside film, this is because an etching process smooth as a mask can be performed for a film at the time of etching.

(4) Therefore, an antireflection film must fully be able to demonstrate the function as an antireflection film by the thinnest possible thickness.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is among the production process of a semiconductor device to offer the quality of the new organic compound using 193nmArF and 248nmKrF light which can be used as an antireflection film overly in a detailed pattern formation process, and its manufacture approach while satisfying all the conditions that it should have as said antireflection film.

[0008] Other objects of this invention are to offer the scattered reflection prevention constituent containing such a compound for scattered reflection prevention film, and its manufacture approach.

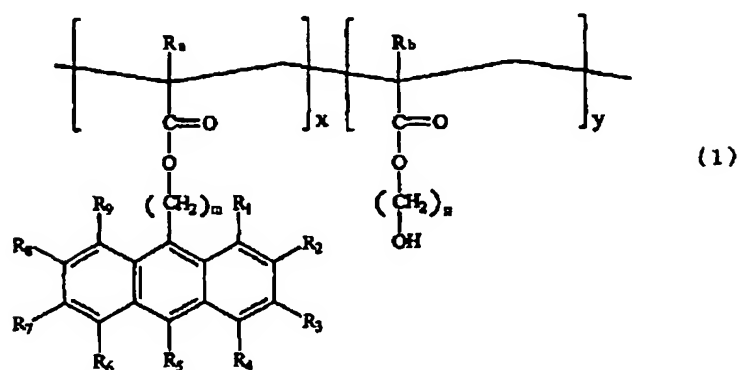
[0009] The object of further others of this invention is to offer the scattered reflection prevention film formed using such a scattered reflection prevention constituent, and its formation approach.

[0010]

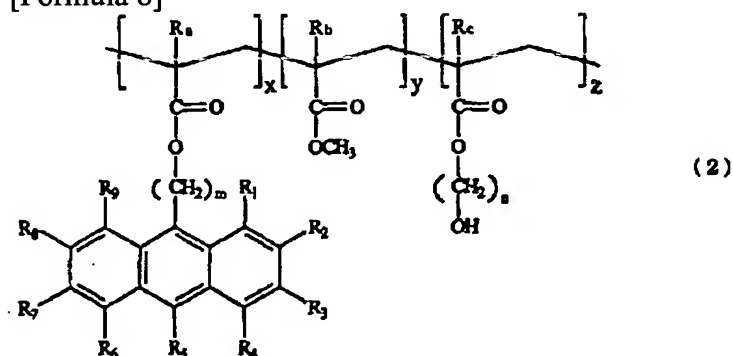
[Means for Solving the Problem] In all films, only when the activity of the quality of organic scattered reflection preventer for removing interference of the light by the rear-face diffraction and the echo from the standing wave and reflective notching, and the lower film which are generated at the time of exposure is indispensable and the quality of organic scattered reflection preventer of the absorbance to specific wavelength is surely high, it can be used as an antireflection film. In this invention, in order to design so that a chromophore with a high absorbance may be contained in a polymer and to give the moldability of the organic antireflection film, airtightness, solubility-proof, etc. so that the wavelength of 193nm and 248nm light can be absorbed, the mechanism made to construct a bridge by the ring opening reaction of the epoxy structure in resin was introduced so that crosslinking reaction might occur after coating at the time of postbake (hard bake). Especially, to all the solvents of a hydrocarbon system, the antireflection-film resin of this invention is excellent in solubility, and, moreover, has after postbake the solubility-proof which is not dissolved in any solvents. Therefore, since it had the etch rate which it not only does not generate any problem, either, but was excellent at the time of spreading of a film compared with the ArF film by undercutting and a footing not occurring but consisting of a giant molecule of an acrylate system especially at the time of pattern formation, etch selectivity improved remarkably.

[0011] The basic type of the resin used as an organic antireflection film of this invention seems to be a chemical formula (1), a following chemical formula (2), and a following chemical formula (3).

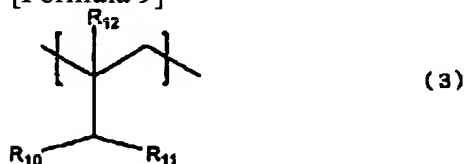
[Formula 7]



[Formula 8]



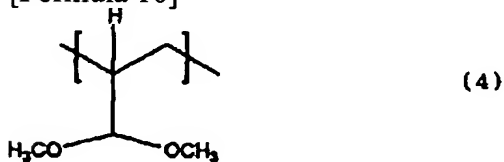
[Formula 9]



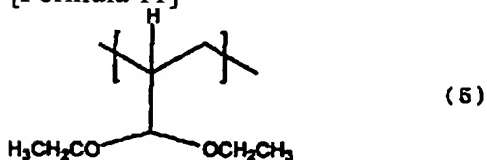
[0012] In said formula Ra, Rb, and Rc, respectively hydrogen or a methyl group Whether hydrogen or carbon numbers 1-5 are permuted R1 thru/or R9, respectively or [whether it is the straight chain or side-chain alkyl which is not permuted and] an alkoxyalkyl group -- R10 and R11 -- a side chain or the alkyl group of carbon numbers 1-10 by which the principal chain permutation was carried out -- in R12, x, and y and z show the mole fraction of 0.01-0.99, and m and n show the integer of 1-5 for hydrogen or a methyl group, respectively.

[0013] It is also desirable to use what is chosen from the group who consists of a following chemical formula (4) thru/or (7) as a polymer of said chemical formula (3).

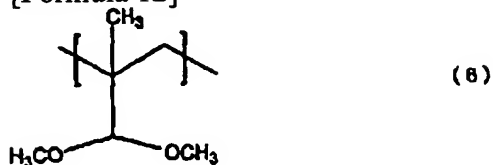
[Formula 10]



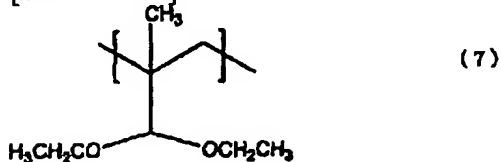
[Formula 11]



[Formula 12]



[Formula 13]



[0014] Said chemical formula (4) thru/or the compound of (7) are well hardened under existence of other polymers which have an alcoholic radical, and an acid.

[0015] The polymer of said chemical formula (1) can carry out the polymerization reaction of 9-anthracene alkyl acrylate system monomer and the hydroxyalkyl acrylate system monomer into a solvent with an initiator, and can be manufactured, and each monomer has 0.01 - 0.99 mole fraction in this case.

[0016] It asks for the hydroxyalkyl acrylate system monomer and methyl methacrylate system monomer which are used in order to manufacture said chemical formula (1) or the polymer of (2) commercially, or they can be used, manufacturing directly.

[0017] This invention offers the manufacture approach of a compound of having the structure of said chemical formula (3).

[0018] After the manufacture approach of the polymer of said chemical formula (3) carries out the polymerization of the acrolein (METO) and manufactures the Pori (METO) acrolein, it consists of making an object react with a side chain or the alkyl alcohol of carbon numbers 1-10 by which the principal chain permutation was carried out, as a result of being manufactured.

[0019] It consists of making a side chain or the alkyl alcohol of carbon numbers 1-10 by which the principal chain permutation was carried out react to an object in ordinary temperature by making trifluoro methylsulfonic acid into a catalyst as a result for 20 to 30 hours, after melting an acrolein to an organic solvent first (METO), adding a polymerization initiator to this in more detail and carrying out a polymerization reaction at the temperature of 60-70 degrees C of a vacua for 4 to 6 hours.

[0020] In said process, it is desirable to mix and use one sort chosen from the group who consists of a tetrahydrofuran (THF), a cyclohexanone, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, dioxane, a methyl ethyl ketone, benzene, toluene, and a xylene as said organic solvent, or more than it.

[0021] Moreover, it is desirable to use what was chosen from the group who consists of 2 and 2-azobisisobutyronitril (azobisuisobutironitoriru), benzoyl peroxide, acetyl peroxide, lauryl peroxide, t-butyl par acetate, t-butyl hydroperoxide, and di-t-butyl peroxide as said polymerization initiator.

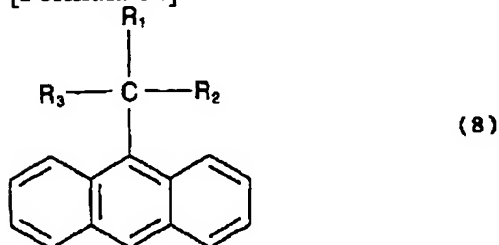
[0022] Moreover, as alkyl alcohol of said carbon numbers 1-10, it is desirable to use a methanol or ethanol.

[0023] Moreover, this invention offers the constituent for antireflection films to which it comes to carry out the polymerization reaction of the one sort of the polymer of said chemical formula (1), or the one sort and said chemical formula (3) of the polymer of (2) in an organic solvent. Moreover, this invention offers the antireflection film constituent characterized by adding further one sort or two sorts or more of additives chosen from the group who becomes said constituent for antireflection films from an anthracene derivative.

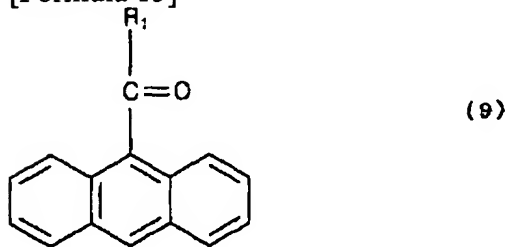
[0024] The anthracene derivative as said additive An anthracene, 9-anthracene methanol, 9-anthracene carbonitrile, 9-anthracene carboxylic acid, dithranol, 1, 2, 10-anthracene triol, an anthra flavone acid, 9-ANTO aldehyde oxime, 9-anthra RUDEHIDO, 2-amino-7-methyl-oxo--5H-[1] benzo[2 and 3-PIRANO b] benzopyridine-3-carbonitrile, A 1-aminoanthraquinone and anthraquinone-2-carboxylic acid, 1, 5-

dihydroxyanthraquinone, An anthrone, 9-anthryl trifluoromethyl ketone, 9-alkyl anthracene derivative of the following chemical formula (8), What was chosen from the group who consists of a carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula (9) and a carboxyl anthracene derivative of the following chemical formula (10) is desirable.

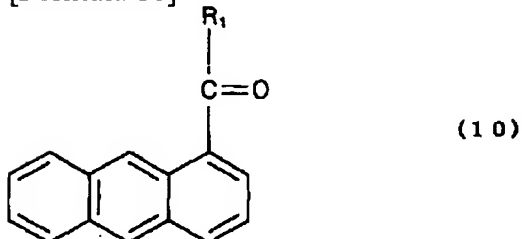
[Formula 14]



[Formula 15]



[Formula 16]



[0025] or [that, as for R1, R2, and R3, hydrogen a hydroxy group, or carbon numbers 1-5 are permuted in said formula, respectively] -- or they are the straight chain which is not permuted or side-chain alkyl, an alkane, alkoxy alkyl, and an alkoxy alkane.

[0026] Moreover, as an organic solvent at the time of the polymerization reaction in said constituent for antireflection films, the usual organic solvent can be used and ethyl 3-ethoxy propionate, methyl 3-methoxy propionate, a cyclohexanone, propylene glycol methyl ether acetate, etc. can be used preferably. In this case, as for the amount of a solvent, it is desirable to carry out to 200 - 5000% of the weight.

[0027] Moreover, this invention applies the constituent for antireflection film containing any one or more sorts of compounds of said chemical formula (1), (2), and (3) to a wafer, and offers the formation approach of the antireflection film which comes to contain the phase which carries out postbake.

[0028] As for said postbake, it is desirable to carry out for 10 - 1000 seconds at the temperature of 100-300 degrees C, antireflection film resin is made to construct a bridge by postbake, and an antireflection film is formed.

[0029] The antireflection film formed by said approach was checked with the thing showing the engine performance overly excellent also as an organic antireflection film of a detailed pattern formation process which uses 193nmArF, 248nmKrF, and 157nmF(s)2 laser.

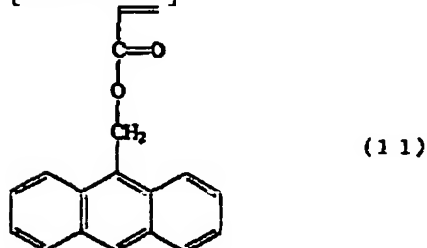
[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, based on the desirable example of this invention, this invention is explained more concretely. However, the following example does not limit the access range

of this invention, and merely presents it for instantiation.

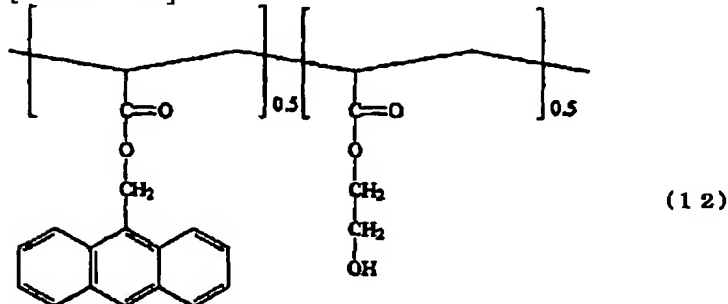
[0031] (Example 1) After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methanols and 0.5 mols of pyridines of synthetic (1)9-anthracene methyl acrylate of the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] 2 yuan copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of acryloyl chloride are added and it is made to react. After filtering a reaction solution and extracting of ethyl acetate again, distilled water washes many times and 9-anthracene methyl acrylate displayed with the following chemical formula (11) is acquired by making it dry with a vacuum distillation vessel. In this case, yield was 84%.

[Formula 17]



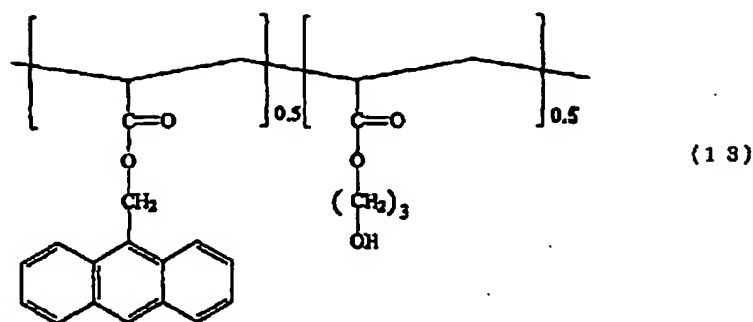
[0032] (2) 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl acrylate monomers of the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] 2 yuan copolymer, Putting 0.5 mols of 2-hydroxyethyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (12) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 83%.

[Formula 18]



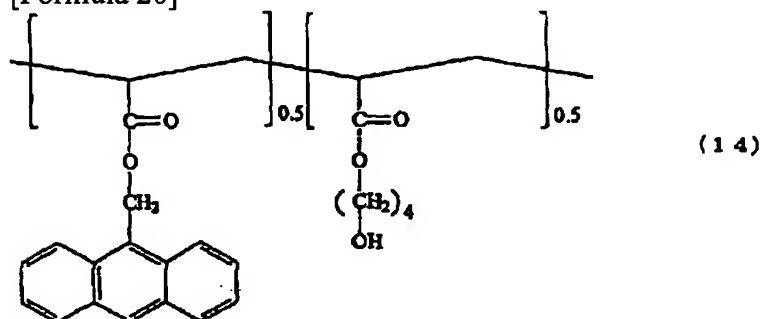
[0033] 0.5 mols of 9-anthracene methyl acrylate monomers compounded in the synthetic example 1 of a copolymer, (Example 2) [of the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)] 2 yuan] Putting 0.5 mols of 3-hydroxypropyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (13) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 82%.

[Formula 19]



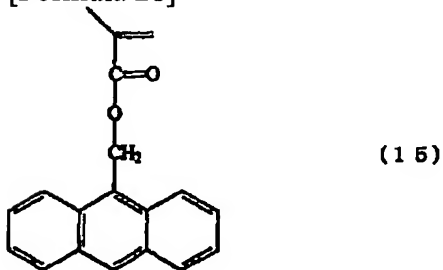
[0034] 0.5 mols of 9-anthracene methyl acrylate monomers compounded in the synthetic example 1 of the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)] copolymer, (Example 3) Putting 0.5 mols of 4-hydroxy butyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (14) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 81%.

[Formula 20]



[0035] (Example 4) After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methanols and 0.5 mols of pyridines of synthetic (1)9-anthracene methyl methacrylate of the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] 2 yuan copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of methacryloyl chloride are added. After filtering a reaction solution, it extracts of ethyl acetate again and 9-anthracene methyl methacrylate displayed with the following chemical formula (15) is acquired by making it dry with a vacuum distillation vessel, after distilled water washes many times. In this case, yield was 83%.

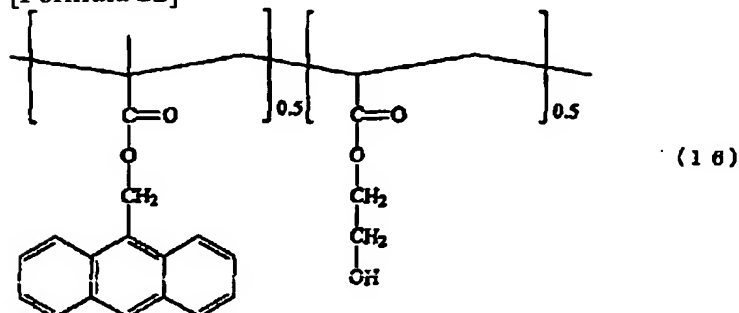
[Formula 21]



[0036] (2) 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methyl methacrylate monomers of the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] 2 yuan copolymer, Putting 0.5 mols of 2-hydroxyethyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis

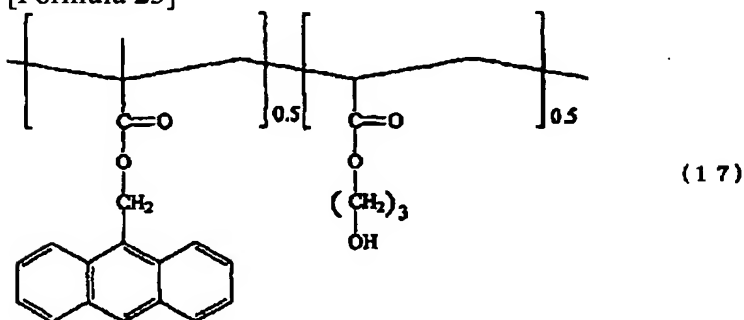
isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (16) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 79%.

[Formula 22]



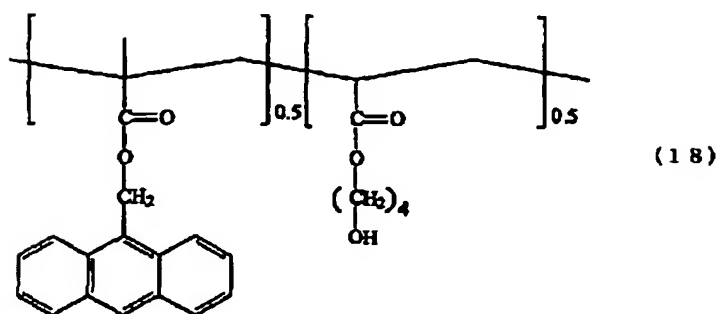
[0037] 0.5 mols of 9-anthracene methyl methacrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 4 of a copolymer, (Example 5) [of the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)] 2 yuan] Putting 0.5 mols of 3-hydroxypropyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (17) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 81%.

[Formula 23]

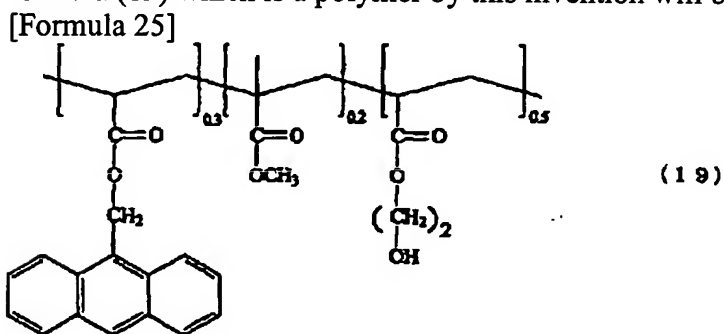


[0038] 0.5 mols of 9-anthracene methyl methacrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 4 of a copolymer, (Example 6) [of the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)] 2 yuan] Putting 0.5 mols of 4-hydroxy butyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and it is 2,2'-azobis isobutyronitrile. (azobisisobutyronitrile) After adding 0.1-3g, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (18) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 81%.

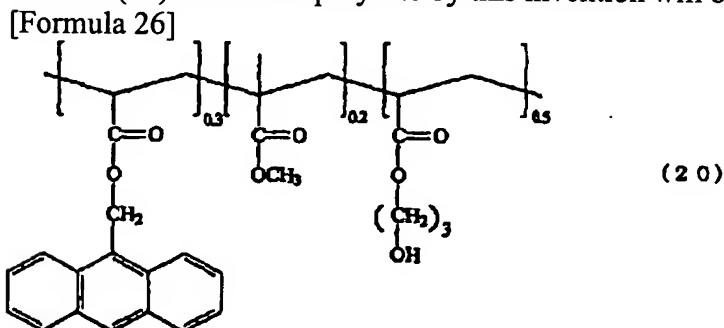
[Formula 24]



[0039] 0.3 mols of 9-anthracene methyl acrylate monomers compounded in the synthetic example 1 of a copolymer, (Example 7) [of Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-methyl methacrylate] 3 yuan] Putting 0.5 mols of 2-hydroxyethyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-methyl methacrylate] resin which has the structure of the following chemical formula (19) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 80%.

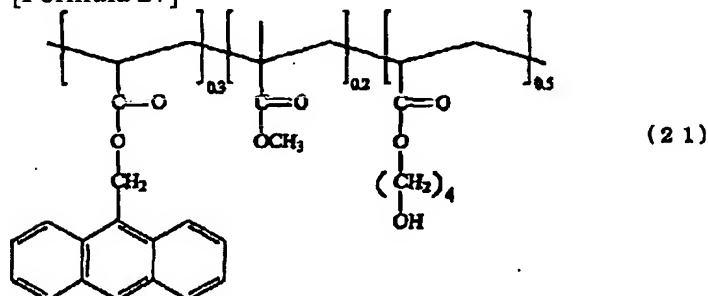


[0040] 0.3 mols of 9-anthracene methyl acrylate monomers compounded in the synthetic example 1 of a copolymer, (Example 8) [of Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-methyl methacrylate] 3 yuan] Putting 0.5 mols of 3-hydroxypropyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-methyl methacrylate] resin which has the structure of the following chemical formula (20) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 82%.



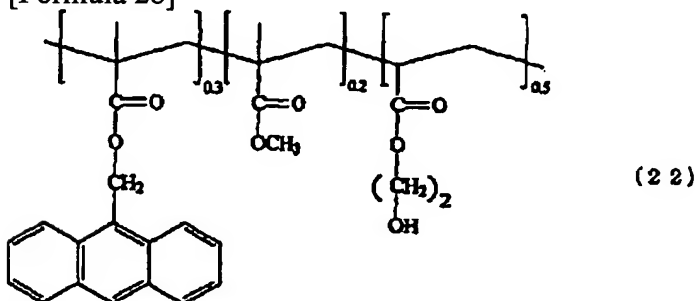
[0041] 0.3 mols of 9-anthracene methyl acrylate monomers compounded in the synthetic example 1 of a copolymer, (Example 9) [of Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-methyl methacrylate] 3 yuan] Putting 0.5 mols of 4-hydroxy butyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutironitoriru) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-methyl methacrylate] resin which has the structure of the following chemical formula (21) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 81%.

[Formula 27]



[0042] 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 4 of a copolymer, (Example 10) [of Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-methyl methacrylate] 3 yuan] Putting 0.5 mols of 2-hydroxyethyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutironitoriru) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)-methyl methacrylate] resin which has the structure of the following chemical formula (22) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 82%.

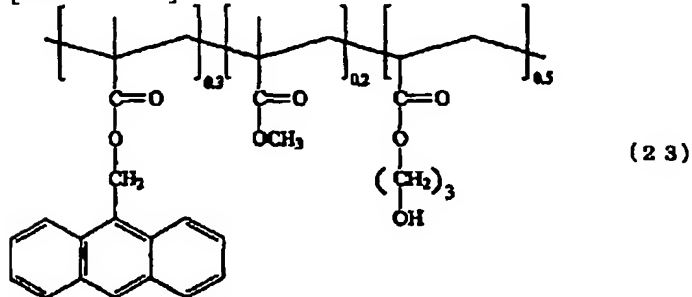
[Formula 28]



[0043] 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 4 of a copolymer, (Example 11) [of Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-methyl methacrylate] 3 yuan] Putting 0.5 mols of 3-hydroxypropyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutironitoriru) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)-methyl methacrylate] resin

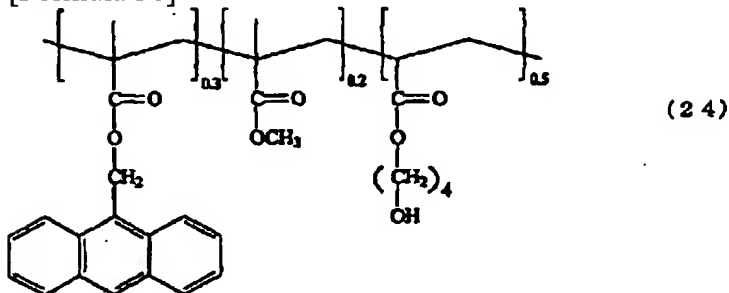
which has the structure of the following chemical formula (23) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 81%.

[Formula 29]



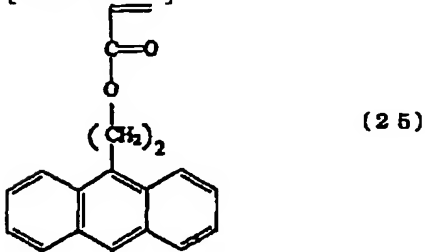
[0044] 0.3 mols of 9-anthracene methyl methacrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 4 of a copolymer, (Example 12) [of Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-methyl methacrylate] 3 yuan] Putting 0.5 mols of 4-hydroxy butyl acrylates, and 0.2 mols of methyl methacrylate into a 500ml circular flask, and agitating it After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene methyl methacrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)-methyl methacrylate] resin which has the structure of the following chemical formula (24) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 80%.

[Formula 30]



[0045] (Example 13) After dissolving 0.5 mols of synthetic 9-anthracene methanols and 0.5 mols of pyridines of synthetic (1)9-anthracene ethyl acrylate of the Pori [9-anthracene ethyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] 2 yuan copolymer in a tetrahydrofuran, 0.5 mols of acryloyl chloride are added. After filtering a reaction solution, and it extracts of ethyl acetate again and distilled water washes many times, 9-anthracene ethyl acrylate displayed with the following chemical formula (25) is acquired by making it dry with a vacuum distillation vessel. In this case, yield was 80%.

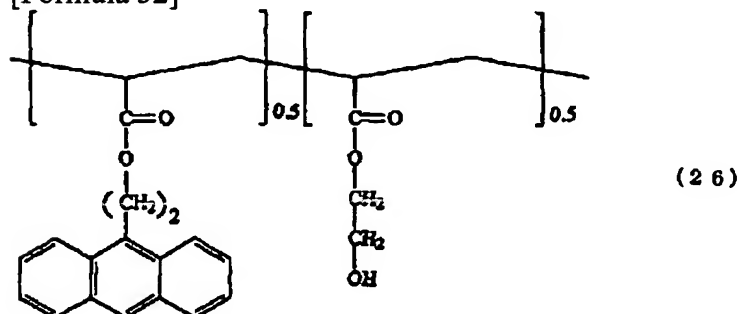
[Formula 31]



[0046] (2) 0.5 mols of synthetic 9-anthracene ethyl methacrylate monomers of the Pori [9-anthracene ethyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] 2 yuan copolymer, Putting 0.5 mols of 2-hydroxyethyl

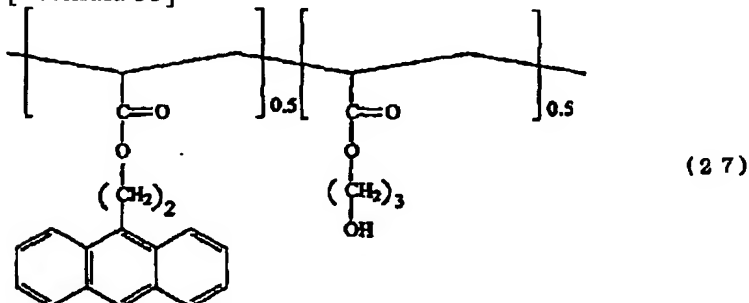
acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene ethyl acrylate-(2-hydroxyethyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (26) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 82%.

[Formula 32]



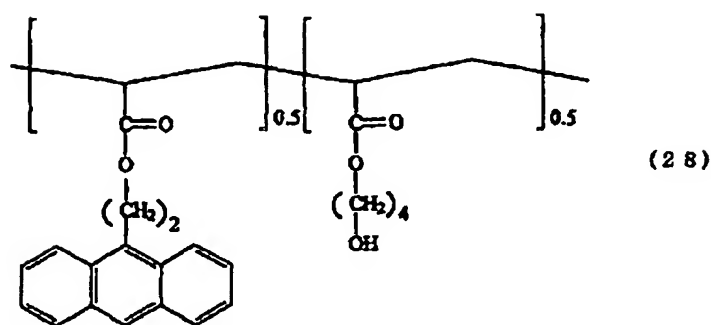
[0047] 0.5 mols of 9-anthracene ethyl acrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 13 of a copolymer, (Example 14) [of the Pori [9-anthracene ethyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)] 2 yuan] Putting 0.5 mols of 3-hydroxypropyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene ethyl methacrylate-(3-hydroxypropyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (27) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 81%.

[Formula 33]



[0048] 0.5 mols of 9-anthracene ethyl acrylate monomers compounded in the synthetic aforementioned example 13 of a copolymer, (Example 15) [of the Pori [9-anthracene ethyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)] 2 yuan] Putting 0.5 mols of 4-hydroxy butyl acrylates into a 500ml circular flask, and agitating them After adding tetrahydrofuran (THF) 300g prepared beforehand, it often mixes, and after adding 0.1-3g (azobisisobutyronitrile) of 2,2'-azobis isobutyronitrile, it is made to react for 5 to 20 hours at the temperature of 60 degrees C - 75 degrees C of nitrogen-gas-atmosphere mind. After completion of a reaction, if this solution is settled and ethyl ether or a normal hexane solvent is made to filter and dry it, the Pori [9-anthracene ethyl acrylate-(4-hydroxy butyl acrylate)] resin which has the structure of the following chemical formula (28) which is a polymer by this invention will be acquired. In this case, yield was 80%.

[Formula 34]



[0049] (Example 16) After putting synthetic acrolein 100g of Pori [acrolein dimethyl acetal] resin, tetrahydrofuran (THF) 66g, and azobisisobutironitoriru 2g into a 500ml circular flask and making it a vacua, it was made to react at 65 degrees C for 5 hours. The generated white solid-state (poly acrolein) was filtered after completion of a reaction, and it wiped off with ethyl ether many times. In this case, yield was 80%. After adding 80g of said white solid-states, and methanol 500g to a 1000ml circular flask, 1ml of trifluoro methylsulfonic acid was added as a catalyst, and it was made to react in ordinary temperature (25 degrees C) for 24 hours or more. The white solid-state (poly acrolein) into which introduction did not melt will melt into a methanol as a reaction is completed. After checking that the absorption band of 1690cm⁻¹ was lost with an infrared absorption spectroscopy (IR spectrum) after completion of a reaction and making it neutralize by triethylamine, the compound of said chemical formula (4) was obtained by changing into the condition of the distiller having removed the methanol and having carried out it thick, and carrying out a vacuum drying, after making it precipitate with distilled water. In this case, yield was 65%. Molecular weight 6,820; polydispersed degree 1.60; ¹H NMR 1.2 - 2.1ppb (3H), 3.0 - 3.8ppb (6H), [3.8-4.7] (1H)

[0050] (Example 17) After putting synthetic acrolein 100g of Pori [acrolein diethyl acetal] resin, THF 66g, and azobisisobutironitoriru 2g into a 500ml circular flask and making it a vacua, it was made to react at 65 degrees C for 5 hours. The generated white solid-state (poly acrolein) was filtered after completion of a reaction, and it wiped off with ethyl ether many times. In this case, yield was 80%. After putting 80g of said white solid-states, and ethanol 500g into a 1000ml circular flask, 1ml of trifluoro methylsulfonic acid was added as a catalyst, and it was made to react in ordinary temperature (25 degrees C) for 24 hours or more. The white solid-state (poly acrolein) into which introduction did not melt will melt into ethanol as a reaction is completed. After checking that the absorption band of 1690cm⁻¹ was lost with an infrared absorption spectroscopy (IR spectrum) after completion of a reaction and making it neutralize by triethylamine, the compound of said chemical formula 5 was obtained by changing into the condition of the distiller having removed ethanol and having carried out it thick, and carrying out a vacuum drying, after making it precipitate with distilled water. In this case, yield was 60%. Molecular weight 7,010; polydispersed degree 1.78; ¹H NMR 1.2 - 2.1ppb (9H), 3.0 - 3.8ppb (4H), [3.8-4.7] (1H)

[0051] (Example 18) After putting synthetic methacrolein 100g of Pori [methacrolein dimethyl acetal] resin, THF 66g, and azobisisobutironitoriru 2g into a 500ml circular flask and making it a vacua, it was made to react at 65 degrees C for 5 hours. After filtering the generated white solid-state (poly methacrolein) after completion of a reaction, it wiped off with ethyl ether many times. After putting 80g of said white solid-states, and methanol 500g into a 1000ml circular flask, 1ml of trifluoro methylsulfonic acid was added as a catalyst, and it was made to react in ordinary temperature (25 degrees C) for 24 hours or more. The white solid-state (poly methacrolein) into which introduction did not melt will melt into a methanol as a reaction is completed. After checking that the absorption band of 1690cm⁻¹ was lost with an infrared absorption spectroscopy (IR spectrum) after completion of a reaction and making it neutralize by triethylamine, the compound of said chemical formula (6) was obtained by changing into the condition of the distiller having removed the methanol and having carried out it thick, and carrying out a vacuum drying, after making it precipitate with distilled water. In this case, yield was 65%. Molecular weight 6,800; polydispersed degree 1.63; ¹H NMR 1.2 - 2.1ppb (5H), 3.0 - 3.8ppb (6H),

[3.8-4.7] (1H)

[0052] (Example 19) After putting synthetic methacrolein 100g of Pori [methacrolein diethyl acetal] resin, THF 66g, and azobisisobutyronitrile 2g into a 500ml circular flask and making it a vacuum, it was made to react at 65 degrees C for 5 hours. After filtering the generated white solid-state (poly methacrolein) after completion of a reaction, it wiped off with ethyl ether many times. After putting 80g of said white solid-states, and ethanol 500g into a 1000ml circular flask, 1ml of trifluoro methylsulfonic acid was added as a catalyst, and it was made to react in ordinary temperature (25 degrees C) for 24 hours or more. The white solid-state (poly methacrolein) into which introduction did not melt will melt into ethanol as a reaction is completed. After checking that the absorption band of 1690cm⁻¹ was lost with an infrared absorption spectroscopy (IR spectrum) after completion of a reaction and making it neutralize by triethylamine, the compound of said chemical formula (7) was obtained by changing into the condition of the distiller having removed ethanol and having carried out it thick, and carrying out a vacuum drying, after making it precipitate with distilled water. In this case, yield was 61%. Molecular weight 7,200; polydispersed degree 2.0; ¹H NMR 1.2 - 2.1ppb (1H), 3.0 - 3.8ppb (4H), [3.8-4.7] (1H)

[0053] After mixing to what was chosen from the compounds which manufactured what was chosen from the compounds manufactured by the manufacture aforementioned example 1 of an antireflection film thru/or 15 by said example 16 thru/or 19 and melting in propylene glycol methylethyl acetate (PGMEA), (Example 20) After adding 0.1 to 30% of the weight and melting what was chosen as this solution from the anthracene compound group as said additive, using this solution independently, this solution was filtered, it applied to the wafer, and postbake was performed for 10 - 1000 seconds at 100-300 degrees C. Then, the film was applied and the detailed pattern formation process was performed.

[0054]

[Effect of the Invention] As explained above, the polymer which makes basic structure said chemical formula (1) by this invention, (2), and (3) Since it has the solubility-proof which the antireflection-film resin by this invention excels [solubility] in the solubility over all the solvents of a hydrocarbon system, and it not only contains the chromophore with a high absorbance to resin itself, but is not dissolved in any solvents after postbake It not only does not generate any problem, either, but it expresses the outstanding effectiveness which undercutting and a footing do not generate at the time of formation of a pattern at the time of spreading of a film.

[0055] Since it is especially formed from the giant molecule of an acrylate system, at the time of etching, it has the etch rate which was excellent compared with the film, and is effective in etch selectivity improving remarkably.

[0056] The polymer by this invention therefore, by overly using it as an antireflection film in a detailed pattern formation process of a semi-conductor production process It not only prevents the echo of the lower membrane layer in the lithography process of a semi-conductor production process, but it removes the standing wave by thickness change of light and the photoresist itself. Since a detailed pattern can overly be formed, the stable thing which are 64M, 256M, 1G, 4G, and 16G DRAM and to increase can do yield of a product.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-192411
(P2001-192411A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 16/34		C 0 8 F 16/34	
2/14		2/14	
4/32		4/32	
8/02		8/02	
220/30		220/30	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-388093 (P2000-388093)	(71) 出願人	599000038 ヒュンダイ エレクトロニクス インダス トリーズ カンパニー リミテッド 大韓民国 ギュンギドー イーチョンシ ブバルエウブ アミリ サン 136-1
(22) 出願日	平成12年12月21日 (2000. 12. 21)	(72) 発明者	ミン ホ ジョン 大韓民国 ギュンギ ド イチェオン シ ジェウンボ ドン スンキュン アパー トメント 205-1102
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 6 1 3 4 3	(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二 (外2名)
(32) 優先日	平成11年12月23日 (1999. 12. 23)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 乱反射防止膜用重合体とその製造方法

(57) 【要約】

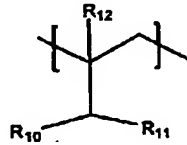
【課題】 64 M、256 M、1 G、4 G DRAMの超微細パターンの形成時に使用でき、製品の収率を増大させることができる乱反射防止膜用重合体とその製造方法を提供する。

【解決手段】 反射防止膜に使用される化合物自体が波長193 nm及び248 nmの波長の光を吸収できるように、重合体に吸光度の高い発色団を含有するように設計し、また、有機反射防止膜の成形性、気密性、耐溶解性などを付与するため、コーティング後、ハードベイク時に、樹脂内のエポキシ構造の開環反応で架橋させるメカニズムを導入した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の構造を有する乱反射防止膜用化合物。

【化1】



ここで、 R_{10} 、 R_{11} はそれぞれ側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルキル基を、 R_{12} は水素又はメチル基を示す。

【請求項2】 アクロレイン又はメタクロレインを有機溶媒に溶解させた後、重合開始剤を添加して重合反応させ、この結果物を側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルコールと反応させて製造することを特徴とする請求項1記載の化合物の製造方法。

【請求項3】 前記有機溶媒は、テトラヒドロフラン（THF）、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチル*20

* ケトン、ベンゼン、トルエン及びキシレンからなるグループから選択される1種又はそれ以上を混合して使用することを特徴とする請求項2記載の方法。

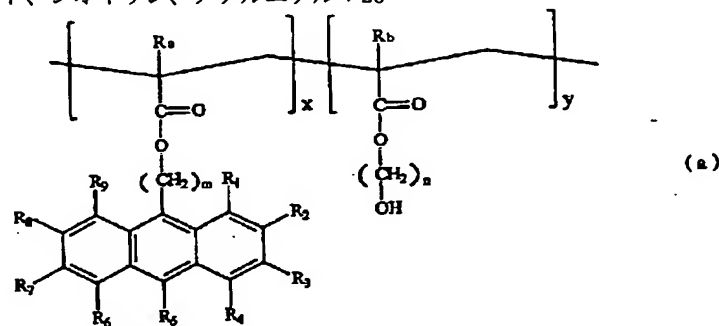
【請求項4】 前記重合開始剤としては、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルヒドロパーオキシド及びジ-*t*-ブチルパーオキシドからなるグループから選択されたものを使用することを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項5】 前記重合反応は60～70℃の温度で4～6時間行うことを特徴とする請求項2記載の方法。

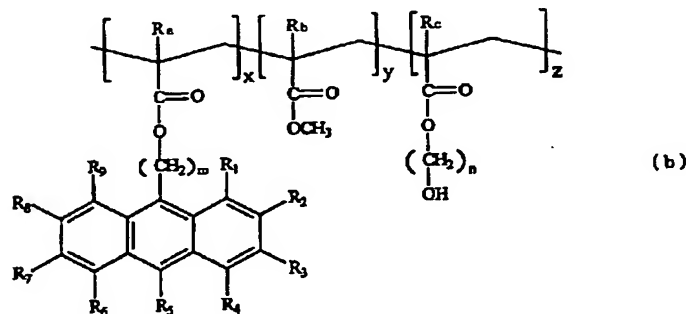
【請求項6】 請求項1記載の化合物の構造を有する重合体を含んでなることを特徴とする反射防止膜用組成物。

【請求項7】 下記（a）又は（b）の構造を有する化合物のいずれかと請求項1記載の化合物を有機溶媒中で重合反応させてなる反射防止膜組成物。

【化2】



【化3】



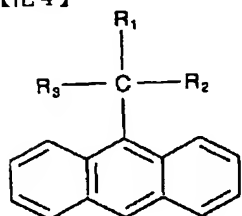
ここで、 R_a 、 R_b 及び R_c はそれぞれ水素又はメチル基を、 R_1 ないし R_9 はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキル基を、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.01～0.99のモル分率を、 m 、 n はそれぞれ1～5の整数を示す。

【請求項8】 前記反射防止膜用組成物に、アントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカ

ルボニトリル、9-アントラセンカルボン酸、ジトラノール、1, 2, 10-アントラセントリオール、アントラフラボン酸、9-アントアルデヒドオキシム、9-アントラレヒド、2-アミノ-7-メチル-オキソ-5H-[1]ベンゾピラノ[2, 3-b]ベンゾピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノ、アントラキノ-2-カルボン酸、1, 5-ジヒドロキシアントラキノ、アントロン、9-アントリルトリフル

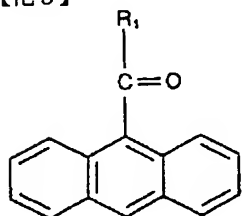
オロメチルケトン、下記化学式(c)である9-アルキルアントラセン誘導体、下記化学式(d)であるカルボキシルアントラセン誘導体、下記化学式(e)であるカルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択された1種以上の添加剤を添加して製造されることを特徴とする請求項7記載の反射防止膜用組成物。

【化4】



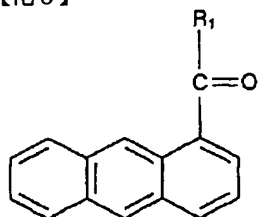
(c)

【化5】



(d)

【化6】



(e)

ここで、R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素、ヒドロキシ基又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖あるいは側鎖アルキル、アルカン、アルコキシルアルキル、アルコキシルアルカンである。

【請求項9】 前記有機溶媒は、エチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどを使用し、その量は使用した重合体の200～5000重量%にすることを特徴とする請求項7記載の反射防止膜用組成物。

【請求項10】 請求項7記載の(a)又は(b)の構造を有する化合物のいずれかと請求項1記載の化合物を含む反射防止膜用組成物をウェーハに塗布した後、ハードベイクを行うことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項11】 前記ハードベイクは100～300℃の温度で10～1000秒間行うことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】 請求項10に記載の方法により製造された半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子の製造工程において、乱反射防止膜として使用できる重合体とその製造方法に関するもので、より詳しくは、半導体素子の製造工程中、193nmArF及び248nmKrFレーザーを用いるリソグラフィ用フォトリソグレイストを使用する超微細パターン形成工程において、下部膜層の反射を防止し、ArF、KrF光及びフォトリソグレイスト自体の厚さ変化による定在波を除去し得る反射防止用有機物質に関するもので、1G、4G DRAMの超微細パターンの形成時に使用できる有機乱反射防止重合体及びその製造方法に関するものである。また、本発明はこのような有機乱反射防止重合体を含有する乱反射防止組成物、これを用いた反射防止膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程における超微細パターン形成工程においては、ウェーハ上の下部膜層の光学的性質及び感光膜の厚さの変動による定在波(standing wave)、反射ノッチング(reflective notching)と下部膜からの回折光及び反射光によるCD(Critical Dimension)の変動が不可避に起こる。したがって、露光源として使用する光の波長帯で光吸収が良好な層を導入して、下部膜層での反射を防ぐようにしようという提案があり、この膜が反射防止膜と呼ばれている。

【0003】このような反射防止膜は、使用される物質の種類によって大きくは無機系反射防止膜と有機系反射防止膜に区分される。また、反射防止メカニズムによって吸収系反射防止膜と干渉系反射防止膜に分けられる。波長365nmのI線(I-line)を用いる微細パターン形成工程では主として無機系反射防止膜が使用されており、吸収系反射防止膜としては主としてTiN及び非晶形カーボン(Amorphous C)が、干渉系反射防止膜としては主としてSiONが使用されている。

【0004】KrF光を用いる超微細パターン形成工程では、主として無機系反射防止膜であるSiONが使用されてきたが、最近では反射防止膜に有機系化合物も使用されるようになってきた。例えば、ArF光を用いる超微細パターンの形成においても、有機反射防止膜を使用することが有効であることが認識されてきた。しかし、ArF光を使用する超微細パターン形成工程においては、満足し得る反射防止膜が開発されていないのが実情である。無機系反射防止膜の場合には、光源である193nmでの干渉現象を制御できる物質がまだ発表されておらず、最近、有機系反射防止膜を使用しようとする努力が続いている。

【0005】現在までに得られた知見からすると、有機反射防止膜には次のような基本条件が備えられていることが望ましい。

【0006】(1)工程の適用時、フォトリソが溶媒により溶解されて剥ける現象があつてはならない。このためには、成形膜が架橋構造をなし得るように設計されなければならない、この際に、副産物として化学物質が発生してはならない。

(2)反射防止膜からの酸又はアミンなどの化学物質の出入があつてはならない。仮に、反射防止膜から酸が移行(migration)すると、パターン下部にアンダーカッティング(undercutting)が発生し、アミンなどの塩基が移行しながらフッティング(footing)現象を誘発する傾向があるためである。

(3)反射防止膜は上部の感光膜に比べて相対的に速いエッチング速度を有しなければならないが、このことは、エッチング時、感光膜をマスクとして円滑なエッチング工程を行えるようにするためである。

(4)したがって、反射防止膜はできるだけ薄い厚さで十分に反射防止膜としての機能を発揮できなければならない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、前記反射防止膜として備えるべき条件を全て満足するとともに、半導体素子の製造工程中、193nm ArF及び248nm KrF光を用いる超微細パターン形成工程において、反射防止膜として使用し得る新規の有機化合物とその製造方法を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、このような乱反射防止膜用化合物を含有する乱反射防止組成物及びその製造方法を提供することにある。

【0009】本発明の更に他の目的は、このような乱反*

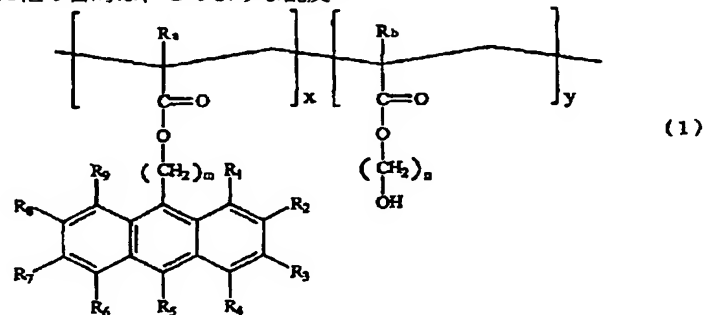
*射防止組成物を使用して形成された乱反射防止膜及びその形成方法を提供することにある。

【0010】

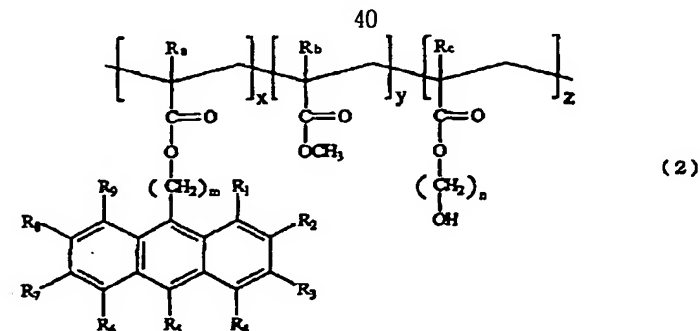
【課題を解決するための手段】すべての感光膜においては、露光時に発生する定在波及び反射ノッチングと下部膜からの後面回折及び反射による光の干渉を除去するための有機乱反射防止物質の使用が必須であり、有機乱反射防止物質は必ず特定波長に対する吸収度が高い場合にだけ反射防止膜として使用できる。本発明では、波長193nm及び248nmの光を吸収できるように、重合体に吸光度の高い発色団を含有するように設計し、また、有機反射防止膜の成形性、気密性、耐溶解性などを付与するため、コーティング後、ハードベイク(hard bake)時に架橋反応が起こるように、樹脂内のエポキシ構造の開環反応で架橋させるメカニズムを導入した。特に、本発明の反射防止膜樹脂は、ハイドロカーボン系の全ての溶媒に対して溶解性が優秀であり、しかもハードベイク後にはどんな溶媒にも溶解されない耐溶解性を持っている。したがって、感光膜の塗布時、何らの問題も発生しないだけでなく、パターン形成時、アンダーカッティング及びフッティングが発生せず、特に、アクリレート系の高分子からなっていることにより、ArF感光膜に比べて優れたエッチング速度を有するので、エッチング選択比が著しく向上された。

【0011】本発明の有機反射防止膜として用いられる樹脂の基本式は下記の化学式(1)、化学式(2)及び化学式(3)のようである。

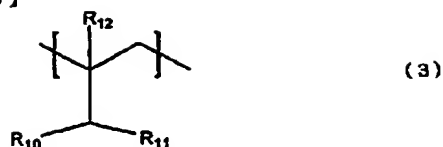
【化7】



【化8】



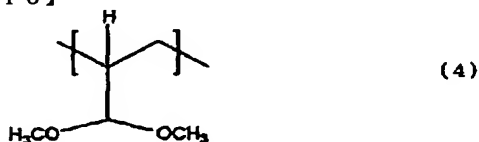
【化9】



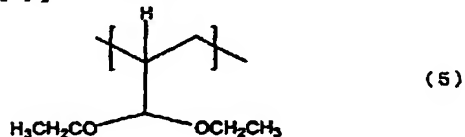
【0012】前記式において、 R_a 、 R_b 及び R_c はそれぞれ水素又はメチル基を、 R_i ないし R_g はそれぞれ水素、又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖又は側鎖アルキルであるか、アルコキシアルキル基を、 R_{10} 、 R_{11} は側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルキル基を、 R_{12} は水素又はメチル基を、 x 、 y 、 z はそれぞれ0.01～0.99のモル分率を、 m 、 n はそれぞれ1～5の整数を示す。

【0013】前記化学式(3)の重合体としては、下記化学式(4)ないし(7)から構成されるグループから選択されるものを使用することも好ましい。

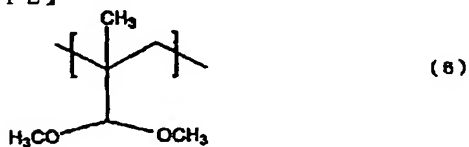
【化10】



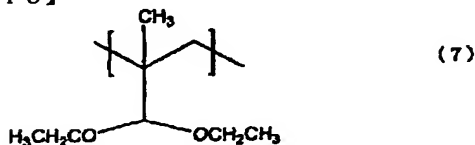
【化11】



【化12】



【化13】



【0014】前記化学式(4)ないし(7)の化合物は、アルコール基を有するほかの重合体と酸の存在下でよく硬化される。

【0015】前記化学式(1)の重合体は9-アントラセンアルキルアクリレート系単量体とヒドロキシアルキルアクリレート系単量体を開始剤とともに溶媒中に重合反応させて製造することができ、この際に、各単量体は0.01～0.99モル分率を有する。

【0016】前記化学式(1)又は(2)の重合体を製

造するために使用されるヒドロキシアルキルアクリレート系単量体及びメチルメタクリレート系単量体は商業的に求めるか、直接製造して使用することができる。

【0017】本発明は前記化学式(3)の構造を有する化合物の製造方法を提供する。

【0018】前記化学式(3)の重合体の製造方法は、(メト)アクロレインを重合させてポリ(メト)アクロレインを製造した後、製造された結果物を側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルキルアルコールと反応させることからなる。

【0019】より詳しくは、まず(メト)アクロレインを有機溶媒に溶かし、これに重合開始剤を添加し、真空状態の60～70℃の温度で4～6時間重合反応させた後、その結果物に側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルキルアルコールをトリフルオロメチルスルホン酸を触媒として常温で20～30時間反応させることからなる。

【0020】前記過程において、前記有機溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン及びキシレンからなるグループから選択される1種又はそれ以上を混合して使用することが好ましい。

【0021】また、前記重合開始剤としては、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルヒドロパーオキシド及びジ-*t*-ブチルパーオキシドからなるグループから選択されたものを使用することが好ましい。

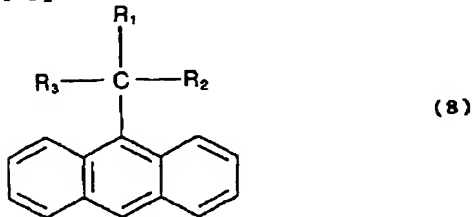
【0022】また、前記炭素数1～10のアルキルアルコールとしては、メタノール又はエタノールを使用することが好ましい。

【0023】また、本発明は、前記化学式(1)又は(2)の重合体の1種と前記化学式(3)の重合体の1種を有機溶媒中で重合反応させてなる反射防止膜用組成物を提供する。また、本発明は、前記反射防止膜用組成物にアントラセン誘導体からなるグループから選択される1種又は2種以上の添加剤を更に添加したことを特徴とする反射防止膜組成物を提供する。

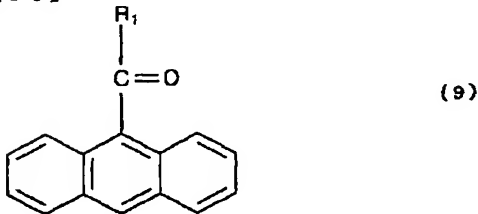
【0024】前記添加剤としてのアントラセン誘導体は、アントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンカルボニトリル、9-アントラセンカルボン酸、ジトラノール、1,2,10-アントラセントリオール、アントラフラボン酸、9-アントラルデヒドオキシム、9-アントラルデヒド、2-アミノ-7-メチル-オキソ-5H-[1]ベンゾピラノ[2,3-b]ベンゾピリジン-3-カルボニトリル、1-アミノアントラキノン、アントラキノン-2-カルボン酸、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、アントロン、9-アン

トリトリフルオロメチルケトン、下記化学式(8)の9-アルキルアントラセン誘導体、下記化学式(9)のカルボキシルアントラセン誘導体、下記化学式(10)のカルボキシルアントラセン誘導体からなるグループから選択されたものが好ましい。

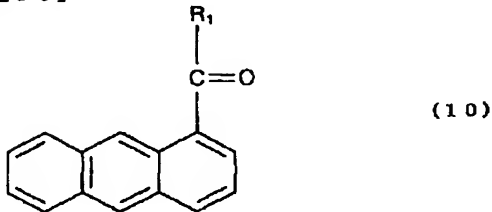
【化14】



【化15】



【化16】



【0025】前記式において、R₁、R₂、R₃はそれぞれ水素、ヒドロキシ基又は炭素数1～5の置換されているか又は置換されていない直鎖あるいは側鎖アルキル、アルカン、アルコキシアルキル、アルコキシアルカンである。

【0026】また、前記反射防止膜用組成物における重合反応時の有機溶媒としては、通常の有機溶媒を使用することができ、好ましくはエチル3-エトキシプロピオネート、メチル3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセートなどを使用することができる。この際に、溶媒の量は200～5000重量%にすることが好ましい。

【0027】また、本発明は、前記化学式(1)、

(2)及び(3)のいずれか1種以上の化合物を含む反射防止膜用組成物をウェーハに塗布し、ハードベイクする段階を含んでなる反射防止膜の形成方法を提供する。

【0028】前記ハードベイクは100～300℃の温度で10～1000秒間行うことが好ましく、ハードベイクにより反射防止膜樹脂を架橋させて反射防止膜を形

成する。

【0029】前記方法により形成された反射防止膜は、193nmArF、248nmKrF及び157nmF₂レーザーを使用する超微細パターン形成工程の有機反射防止膜としても優秀な性能を表すものと確認された。

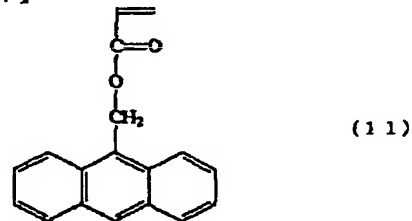
【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。しかし、下記の実施例は本発明の権利範囲を限定するものではなく、ただ例示のために提示するものである。

【0031】(実施例1)ポリ[9-アントラセンメチルアクリラート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)]2元共重合体の合成

(1)9-アントラセンメチルアクリラートの合成
9-アントラセンメタノール0.5モルとピリジン0.5モルをテトラヒドロフランに溶解させた後、アクリロイルクロライド0.5モルを加えて反応させる。反応溶液を濾過した後、再度エチルアセートで抽出した後、蒸留水で多数回洗浄し、減圧蒸留器で乾燥させることで、下記化学式(11)で表示される9-アントラセンメチルアクリラートを取得する。この際に、収率は84%であった。

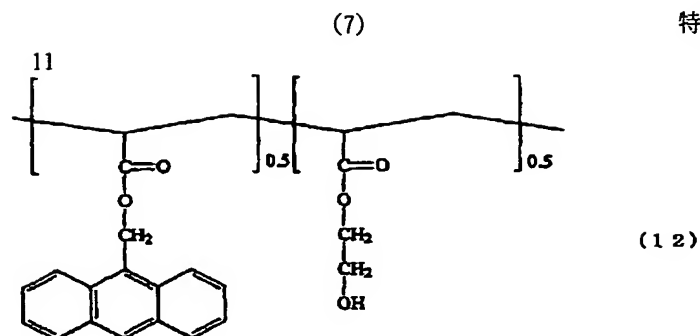
【化17】



【0032】(2)ポリ[9-アントラセンメチルアクリラート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)]2元共重合体の合成

9-アントラセンメチルアクリラート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリラート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン(THF)300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.1～3g加えた後、窒素雰囲気下の60℃～75℃の温度で5～20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(12)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルアクリラート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)]樹脂が取得される。この際に、収率は83%であった。

【化18】

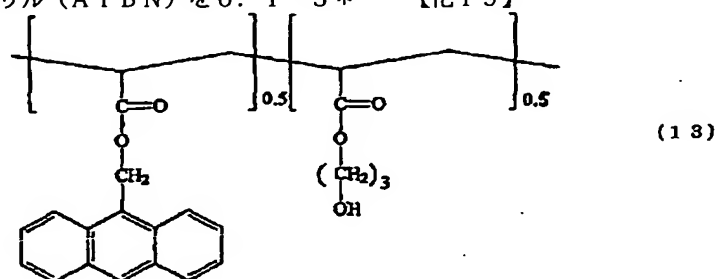


【0033】（実施例2）ポリ〔9-アントラセンメチルアクリレート（3-ヒドロキシプロピルアクリレート）〕2元共重合体の合成

実施例1で合成した9-アントラセンメチルアクリレート単量体0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン（THF）300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を0.1~3*

10* g加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式（13）の構造を有するポリ〔9-アントラセンメチルアクリレート（3-ヒドロキシプロピルアクリレート）〕樹脂が収得される。この際に、収率は82%であった。

【化19】

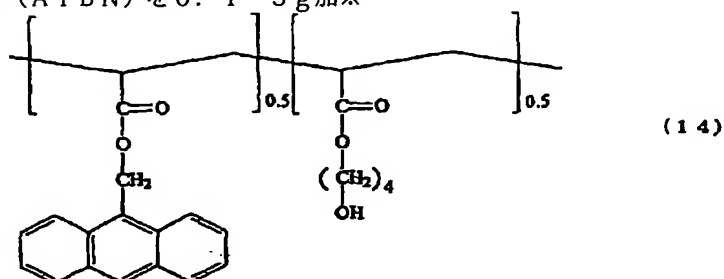


【0034】（実施例3）ポリ〔9-アントラセンメチルアクリレート（4-ヒドロキシブチルアクリレート）〕共重合体の合成

実施例1で合成した9-アントラセンメチルアクリレート単量体0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン（THF）300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を0.1~3g加*

※えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式（14）の構造を有するポリ〔9-アントラセンメチルアクリレート（4-ヒドロキシブチルアクリレート）〕樹脂が収得される。この際に、収率は81%であった。

【化20】



【0035】（実施例4）ポリ〔9-アントラセンメチルメタクリレート（2-ヒドロキシエチルアクリレート）〕2元共重合体の合成

（1）9-アントラセンメチルメタクリレートの合成

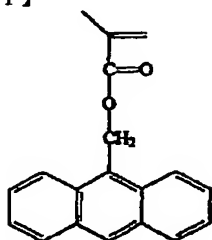
9-アントラセンメタノール0.5モルとピリジン0.50

5モルをテトラヒドロフランに溶解させた後、メタクリロイルクロライド0.5モルを加える。反応溶液を濾過した後、再度エチルアセートで抽出し、蒸留水で多数回洗浄してから減圧蒸留器で乾燥させることで、下記化学式（15）で表示される9-アントラセンメチルメタ

13

クリレートを収得する。この際に、収率は83%であった。

【化21】



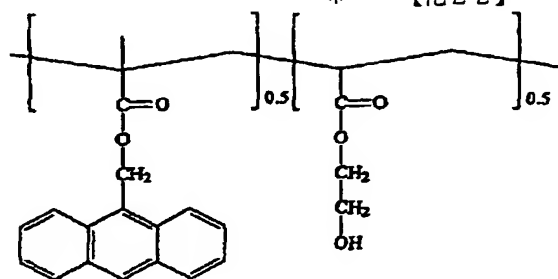
(15)

【0036】(2) ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)] 2元共重合体の合成

10

* 9-アントラセンメチルメタクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシエチルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン(THF)300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.1~3g加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(16)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリレート)]樹脂が収得される。この際に、収率は79%であった。

【化22】



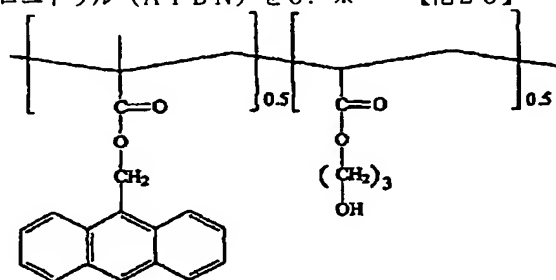
(16)

【0037】(実施例5) ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)] 2元共重合体の合成

前記実施例4で合成した9-アントラセンメチルメタクリレート単量体0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン(THF)300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.1~3g加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(17)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)]樹脂が収得される。この際に、収率は81%であった。

※ 1~3 g加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(17)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)]樹脂が収得される。この際に、収率は81%であった。

【化23】



(17)

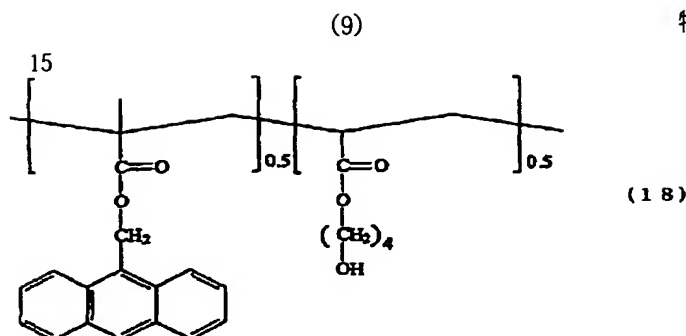
【0038】(実施例6) ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)] 2元共重合体の合成

前記実施例4で合成した9-アントラセンメチルメタクリレート単量体0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン(THF)300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を0.1~3g加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(18)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)]樹脂が収得される。この際に、収率は81%であった。

0.1~3 g加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(18)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリレート)]樹脂が収得される。この際に、収率は81%であった。

【化24】

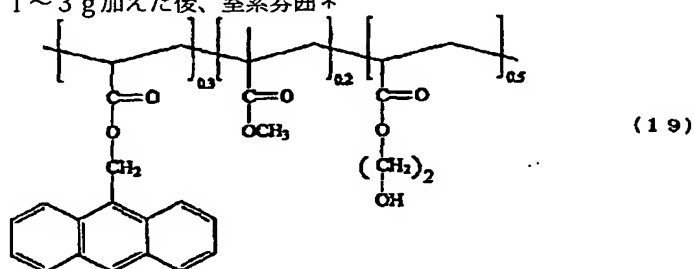
50



【0039】（実施例7）ポリ〔9-アントラセンメチル
ルアクリラートー（2-ヒドロキシエチルアクリラ
ト）ーメチルメタクリレート〕3元共重合体の合成
実施例1で合成した9-アントラセンメチルアクリラ
ト単量体0.3モル、2-ヒドロキシエチルアクリラ
ト0.5モル、メチルメタクリレート0.2モルを50
0mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意
したテトラヒドロフラン（THF）300gを加えた
後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソプロピロニ
トリル（AIBN）を0.1～3g加えた後、窒素雰囲気*

10* 気の60℃～75℃の温度で5～20時間反応させる。
反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマル
ヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明
による重合体である下記化学式（19）の構造を有する
ポリ〔9-アントラセンメチルアクリラートー（2-ヒ
ドロキシエチルアクリラート）ーメチルメタクリレ
ー〕樹脂が取得される。この際に、収率は80%であっ
た。

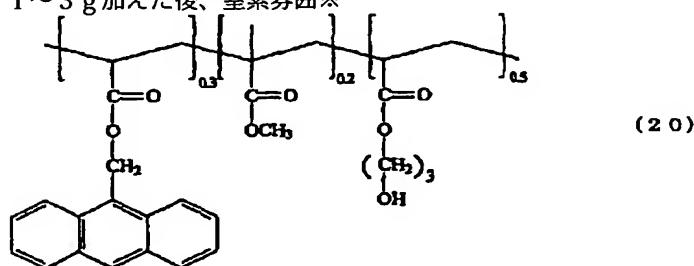
【化25】



【0040】（実施例8）ポリ〔9-アントラセンメチ
ルアクリラートー（3-ヒドロキシプロピルアクリラ
ト）ーメチルメタクリレート〕3元共重合体の合成
実施例1で合成した9-アントラセンメチルアクリラ
ト単量体0.3モル、3-ヒドロキシプロピルアクリラ
ト0.5モル、メチルメタクリレート0.2モルを5
00mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意
したテトラヒドロフラン（THF）300gを加えた
後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソプロピロニ
トリル（AIBN）を0.1～3g加えた後、窒素雰囲気※

※ 気の60℃～75℃の温度で5～20時間反応させる。
反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマル
ヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明
による重合体である下記化学式（20）の構造を有する
ポリ〔9-アントラセンメチルアクリラートー（3-ヒ
ドロキシプロピルアクリラート）ーメチルメタクリレ
ー〕樹脂が取得される。この際に、収率は82%であっ
た。

【化26】

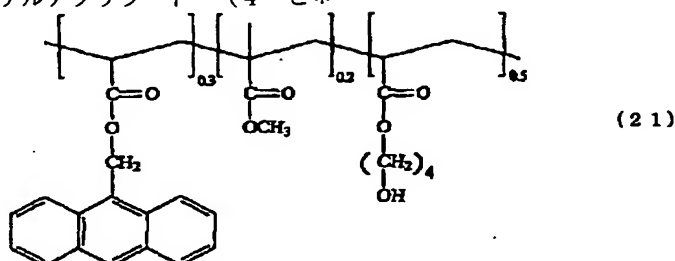


【0041】（実施例9）ポリ〔9-アントラセンメチ
ルアクリラートー（4-ヒドロキシブチルアクリラ
ト）ーメチルメタクリレート〕3元共重合体の合成
実施例1で合成した9-アントラセンメチルアクリラ
ト単量体0.3モル、4-ヒドロキシブチルアクリラ

ト0.5モル、メチルメタクリレート0.2モルを50
0mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意
したテトラヒドロフラン（THF）300gを加えた
後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソプロピロニ
トリル（AIBN）を0.1～3g加えた後、窒素雰囲気

17

気の60℃～75℃の温度で5～20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(21)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルアクリラート-(4-ヒ



18

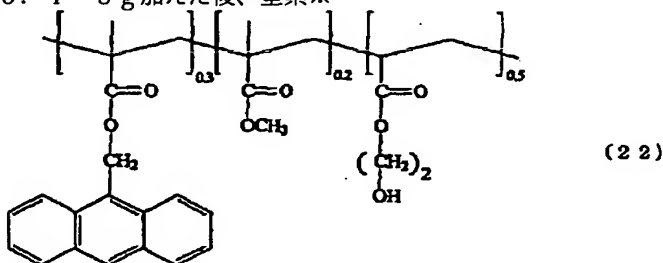
*ドロキシブチルアクリラート) -メチルメタクリレート] 樹脂が取得される。この際に、収率は81%であった。

【化27】

【0042】(実施例10) ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)-メチルメタクリレート] 3元共重合体の合成
前記実施例4で合成した9-アントラセンメチルメタクリレート単量体0.3モル、2-ヒドロキシエチルアクリラート0.5モル、メチルメタクリレート0.2モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン(THF)300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブ

※雰囲気60℃～75℃の温度で5～20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(22)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(2-ヒドロキシエチルアクリラート)-メチルメタクリレート] 樹脂が取得される。この際に、収率は82%であった。

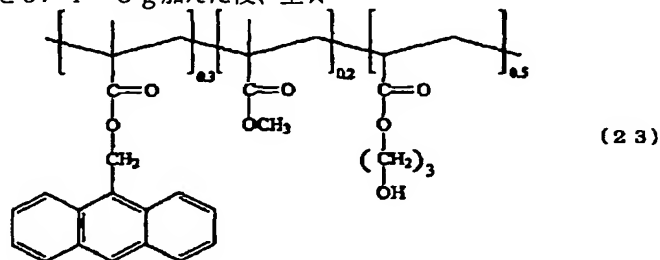
【化28】



【0043】(実施例11) ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)-メチルメタクリレート] 3元共重合体の合成
前記実施例4で合成した9-アントラセンメチルメタクリレート単量体0.3モル、3-ヒドロキシプロピルアクリラート0.5モル、メチルメタクリレート0.2モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン(THF)300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブ

★素雰囲気60℃～75℃の温度で5～20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(23)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(3-ヒドロキシプロピルアクリラート)-メチルメタクリレート] 樹脂が取得される。この際に、収率は81%であった。

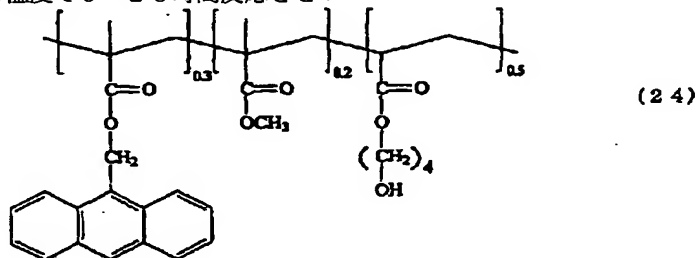
【化29】



【0044】(実施例12) ポリ[9-アントラセンメチルメタクリレート-(4-ヒドロキシブチルアクリラ

19

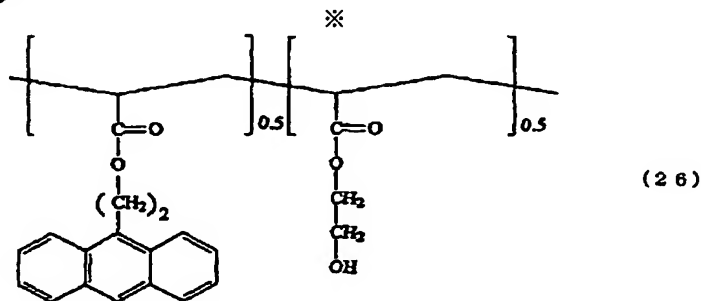
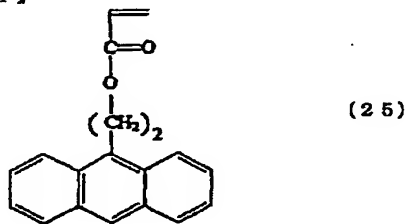
ート)ーメチルメタクリレート] 3元共重合体の合成
前記実施例4で合成した9-アントラセンメチルメタクリレート単量体0.3モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.5モル、メチルメタクリレート0.2モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~3g加えた後、窒素雰囲気、60℃~75℃の温度で5~20時間反応させ*



【0045】(実施例13) ポリ[9-アントラセンエチルアクリレートー(2-ヒドロキシアクリレート)] 2元共重合体の合成

(1) 9-アントラセンエチルアクリレートの合成
9-アントラセンメタノール0.5モルとピリジン0.5モルをテトラヒドロフランに溶解させた後、アクリロイルクロライド0.5モルを加える。反応溶液を濾過した後、再度エチルアセテートで抽出し、蒸留水で多数回洗浄してから、減圧蒸留器で乾燥させることで、下記化学式(25)で表示される9-アントラセンエチルアクリレートを取得する。この際に、収率は80%であった。

【化31】



【0047】(実施例14) ポリ[9-アントラセンエチルメタクリレートー(3-ヒドロキシプロピルアクリレート)] 2元共重合体の合成

前記実施例13で合成した9-アントラセンエチルア

20

*る。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(24)の構造を有するポリ[9-アントラセンメチルメタクリレートー(4-ヒドロキシブチルアクリレート)ーメチルメタクリレート]樹脂が取得される。この際に、収率は80%であった。

【化30】

※【0046】(2) ポリ[9-アントラセンエチルアクリレートー(2-ヒドロキシアクリレート)] 2元共重合体の合成

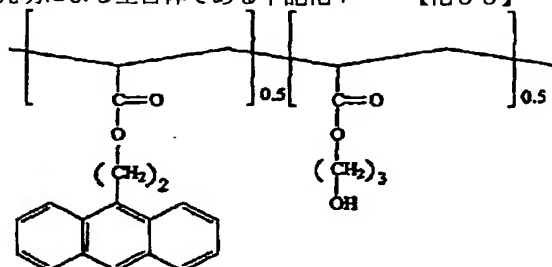
9-アントラセンエチルメタクリレート単量体0.5モル、2-ヒドロキシアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~3g加えた後、窒素雰囲気、60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式(26)の構造を有するポリ[9-アントラセンエチルアクリレートー(2-ヒドロキシアクリレート)]樹脂が取得される。この際に、収率は82%であった。

【化32】

リレート単量体0.5モル、3-ヒドロキシプロピルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2,

21

2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0.1~3 g 加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化*



(27)

22

* 学式 (27) の構造を有するポリ [9-アントラセンエチルメタクリレート (3-ヒドロキシプロピルアクリレート)] 樹脂が取得される。この際に、収率は81%であった。

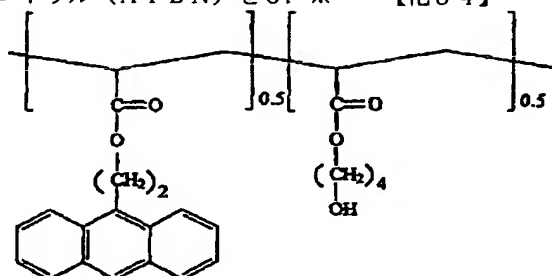
【化33】

【0048】 (実施例15) ポリ [9-アントラセンエチルアクリレート (4-ヒドロキシブチルアクリレート)] 2元共重合体の合成

前記実施例13で合成した9-アントラセンエチルアクリレート単量体0.5モル、4-ヒドロキシブチルアクリレート0.5モルを500mlの円形フラスコに入れ、攪拌しながら、予め用意したテトラヒドロフラン (THF) 300 gを加えた後、よく混ぜ合わせ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を0. ※

※ 1~3 g 加えた後、窒素雰囲気下の60℃~75℃の温度で5~20時間反応させる。反応の完了後、この溶液をエチルエーテル又はノルマルヘキサン溶媒に沈殿させ、濾過し乾燥させると、本発明による重合体である下記化学式 (28) の構造を有するポリ [9-アントラセンエチルアクリレート (4-ヒドロキシブチルアクリレート)] 樹脂が取得される。この際に、収率は80%であった。

【化34】



(28)

【0049】 (実施例16) ポリ [アクロレインジメチルアセタル] 樹脂の合成

アクロレイン100 g、テトラヒドロフラン (THF) 66 g、AIBN 2 gを500mlの円形フラスコに入れ、真空状態にした後、65℃で5時間反応させた。反応の完了後、生成された白色固体 (ポリアクロレイン) をフィルタリングし、エチルエーテルで多数回拭き取った。この際に、収率は80%であった。前記白色固体80 gとメタノール500 gを1000mlの円形フラスコに加えた後、トリフルオロメチルスルホン酸1 mlを触媒として加え、常温 (25℃) で24時間以上反応させた。始めには溶けなかった白色固体 (ポリアクロレイン) は、反応が完了するにつれて、メタノールに溶けることになる。反応の完了後、赤外線吸収分光器 (IRスペクトル) で1690 cm⁻¹の吸収バンドがなくなることを確認し、トリエチルアミンで中和させた後、メタノールを蒸留器で除去してどろりとした状態にし、蒸留水で沈殿させてから真空乾燥することで、前記化学

式 (4) の化合物を得た。この際に、収率は65%であった。[分子量6,820; 多分散度1.60; ¹H NMR 1.2~2.1ppb (3H)、3.0~3.8ppb (6H)、3.8~4.7 (1H)]

【0050】 (実施例17) ポリ [アクロレインジエチルアセタル] 樹脂の合成

アクロレイン100 g、THF 66 g、AIBN 2 gを500mlの円形フラスコに入れ、真空状態にした後、65℃で5時間反応させた。反応の完了後、生成された白色固体 (ポリアクロレイン) をフィルタリングし、エチルエーテルで多数回拭き取った。この際に、収率は80%であった。前記白色固体80 gとエタノール500 gを1000mlの円形フラスコに入れた後、トリフルオロメチルスルホン酸1 mlを触媒として加え、常温 (25℃) で24時間以上反応させた。始めには溶けなかった白色固体 (ポリアクロレイン) は、反応が完了するにつれて、エタノールに溶けることになる。反応の完了後、赤外線吸収分光器 (IRスペクトル) で16

90 cm⁻¹の吸収バンドがなくなることを確認し、トリエチルアミンで中和させた後、エタノールを蒸留器で除去してどろりとした状態にし、蒸留水で沈殿させてから真空乾燥することで、前記化学式5の化合物を得た。この際に、収率は60%であった。[分子量7,010;多分散度1.78;1H NMR 1.2~2.1ppb(9H)、3.0~3.8ppb(4H)、3.8~4.7(1H)]

【0051】(実施例18)ポリ[メタクロレインジメチルアセタール]樹脂の合成

メタクロレイン100g、THF 66g、AIBN 2gを500mlの円形フラスコに入れ、真空状態にした後、65℃で5時間反応させた。反応の完了後、生成された白色固体(ポリメタクロレイン)をフィルタリングした後、エチルエーテルで多数回拭き取った。前記白色固体80gとメタノール500gを1000mlの円形フラスコに入れた後、トリフルオロメチルスルホン酸1mlを触媒として加え、常温(25℃)で24時間以上反応させた。始めには溶けなかった白色固体(ポリメタクロレイン)は、反応が完了するにつれて、メタノールに溶けることになる。反応の完了後、赤外線吸収分光器(1Rスペクトル)で1690cm⁻¹の吸収バンドがなくなることを確認し、トリエチルアミンで中和させた後、メタノールを蒸留器で除去してどろりとした状態にし、蒸留水で沈殿させてから真空乾燥することで、前記化学式(6)の化合物を得た。この際に、収率は65%であった。[分子量6,800;多分散度1.63;1H NMR 1.2~2.1ppb(5H)、3.0~3.8ppb(6H)、3.8~4.7(1H)]

【0052】(実施例19)ポリ[メタクロレインジエチルアセタール]樹脂の合成

メタクロレイン100g、THF 66g、AIBN 2gを500mlの円形フラスコに入れ、真空状態にした後、65℃で5時間反応させた。反応の完了後、生成された白色固体(ポリメタクロレイン)をフィルタリングした後、エチルエーテルで多数回拭き取った。前記白色固体80gとエタノール500gを1000mlの円形フラスコに入れた後、トリフルオロメチルスルホン酸1mlを触媒として加え、常温(25℃)で24時間以上反応させた。始めには溶けなかった白色固体(ポリメタクロレイン)は、反応が完了するにつれて、エタノールに溶けることになる。反応の完了後、赤外線吸収分光器*

*(1Rスペクトル)で1690cm⁻¹の吸収バンドがなくなることを確認し、トリエチルアミンで中和させた後、エタノールを蒸留器で除去してどろりとした状態にし、蒸留水で沈殿させてから真空乾燥することで、前記化学式(7)の化合物を得た。この際に、収率は61%であった。[分子量7,200;多分散度2.0;1H NMR 1.2~2.1ppb(11H)、3.0~3.8ppb(4H)、3.8~4.7(1H)]

【0053】(実施例20)反射防止膜の製造

10 前記実施例1ないし15で製造した化合物の中から選択されたものを前記実施例16ないし19で製造した化合物の中から選択されたものに混合してプロピレングリコールメチルエチルアセテート(PGMEA)に溶かした後、この溶液を単独で使用するか、この溶液に前記添加剤としてのアントラセン化合物グループから選択されたものを0.1~30重量%添加してよく溶かした後、この溶液を濾過してウェーハに塗布し、100~300℃で10~1000秒間ハードベイクを行った。その後、感光膜を塗布し、微細パターン形成工程を行った。

20 【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による前記化学式(1)、(2)及び(3)を基本構造とする重合体は、吸光度の高い発色団を樹脂自体に含有しているばかりでなく、本発明による反射防止膜樹脂はハイドロカーボン系の全ての溶媒に対する溶解性に優れ、ハードベイク後にはどんな溶媒にも溶解されない耐溶解性を有するので、感光膜の塗布時、何らの問題も発生しないだけでなく、パターンの形成時、アンダーカット及びフットイングが発生しない優れた効果を表す。

30 【0055】特に、アクリレート系の高分子から形成されているため、エッチング時、感光膜に比べて優れたエッチング速度を有して、エッチング選択比が著しく向上する効果がある。

40 【0056】したがって、本発明による重合体を、半導体製造工程の超微細パターン形成工程における反射防止膜として使用することにより、半導体製造工程のリソグラフィ工程における下部膜層の反射を防止するだけでなく、光及びフォトリソグランド自体の厚さ変化による定在波を除去して、64M、256M、1G、4G、16G DRAMの安定した超微細パターンを形成することができるので、製品の収率を増大することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード(参考)

C08K 5/00

C08K 5/00

C08L 33/04

C08L 33/04

C09D 5/00

C09D 5/00

Z

129/00
G O 3 F 7/11 5 0 3
H O 1 L 21/027

(72)発明者 スン エウン ホン
大韓民国 ギョンギ ド セオナム シ
ブンダン グ イマエ ドン 124 ハン
シン アパートメント 205-601
(72)発明者 ジャエ チャン ジョン
大韓民国 ギョンギ ド イチェオン シ
ダエウル ミュン サドン リ ヒュン
ダイ アパートメント 107-1304

129/00
G O 3 F 7/11 5 0 3
H O 1 L 21/30 5 7 4

(72)発明者 ゲウン ス リー
大韓民国 ギョンギ ド イチェオン シ
ブバル エウプ サミク アパートメン
ト 103-302
(72)発明者 キ ホ バイク
大韓民国 ギョンギ ド イチェオン シ
ジェウンポ ドン デエウ アパートメ
ント 203-402